

## DE3917646

Publication Title:

Agglomeration of natural or synthetic polymer powder - obtd. by agglomerating small sized fractions of powder in presence of soln. or dispersion of agglomerating aid

Abstract:

Abstract of DE3917646

A dusting, water soluble or swellable agglomeration of natural or synthetic polymer powder is obtd. by agglomerating the less than 0.2mm, pref. less than 0.1 mm sized fractions of the powder in presence of a soln. or dispersion of an agglomerating aid in water and/or a non-miscible organic solvent or of the molten or sintered aid. Esp. 0.1-1 wt% aid, e.g. a (co)polymer of an olefin, a polyester, a polyvinyl ester, an epoxy resin, is used. The powder is a natural polysaccharide, or a synthetic (co)polymer based e.g. on maleic acid, (meth)acrylamide, cellulose. USE/ADVANTAGE - For absorption of body fluids, soil improvement, flocculating agent, thickener; the fines do not have to be separated from the rest of the powder to obtain the agglomerates. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----  
Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 39 17 646 C 1

⑳ Aktenzeichen: P 39 17 646.0-43  
㉑ Anmeldetag: 31. 5. 89  
㉒ Offenlegungstag: —  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 16. 8. 90

㉔ Int. Cl. 5:  
C 08 J 3/12

A 61 L 15/00  
C 02 F 1/56  
C 09 K 3/32  
C 09 K 17/00  
C 10 M 119/00  
// (C 08 J 3/12,  
C 08 L 1:00,3:00,5:00,  
33:02,33:06,33:18,  
33:24,35:00,  
51:02) C 08 L 23/00,  
27/06,31/02,33/04,  
33/18,63/00,67/00,  
71/02,75/04,77/00

DE 39 17 646 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉕ Patentinhaber:

Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, 4150 Krefeld,  
DE

㉖ Vertreter:

Klöpsch, G., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 5000 Köln

㉗ Erfinder:

Brehm, Helmut; Chmelir, Miroslav, Dipl.-Chem. Dr.,  
4150 Krefeld, DE

㉘ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

NICHTS ERMITTELT

㉙ Agglomeration von natürlichen oder synthetischen pulverförmigen Polymerisaten und Verfahren zu ihrer Herstellung durch selektive Agglomeration

Die Erfindung betrifft die Agglomeration von Feinkornpartikeln in pulverförmigen Produkten, besonders in feingemahlten Polymerisatpulvern.

Die Agglomerate werden durch selektive Agglomeration der feinstkörnigen Anteile des Ausgangsmaterials (Hauptwerk) mittels einer Lösung oder Dispersion eines Agglomerierungshilfsmittels oder mit einem pulverförmigen, schmelz- oder sinterbaren Agglomerierungshilfsmittel hergestellt.

DE 39 17 646 C 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft nicht staubende wasserlösliche oder wasserquellbare Agglomerate von natürlichen oder synthetischen pulverförmigen Polymerisaten, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung zur Aufnahme von Körperflüssigkeiten, als Bodenverbesserungsmittel, als Flockungs- und Verdickungsmittel.

Die pulverförmigen Produkte, die durch Mahlen hergestellt werden, enthalten immer neben der gewünschten Kornfraktion auch Kornfraktionen mit gröberem und feinerem Korn, die durch Absieben von der Hauptkornfraktion getrennt werden müssen. Die Fraktion mit gröberem Korn wird in den Mahlprozeß zurückgeführt, so daß keine Verluste an Produkt entstehen. Die abgesiebte Feinkornfraktion, die man nicht für den gleichen Zweck wie die Hauptfraktion direkt verwenden kann, muß daher weiter aufbereitet werden.

Es ist daher bei jedem Mahlvorgang unumgänglich, eine Absiebung der gröberen sowie der feineren gemahlten Partikel nachzuschalten, um ein Endprodukt mit der gewünschten Kornverteilung zu erhalten.

Feinstanteile in pulverförmigen Produkten erschweren grundsätzlich ihre Anwendung und Weiterverarbeitung. Abgesehen von der Staubbelästigung ergeben sich Schwierigkeiten z. B. bei der Dosierung durch verringerte Rieselfähigkeit und bei Lösevorgängen durch Klumpenbildung. Diese Schwierigkeiten zeigen sich auch bei wasserquellbaren und wasserlöslichen Polymeren, wo der Quellvorgang/Lösevorgang durch Verbacken der Feinstanteile behindert wird. Polymerisatpulver müssen daher von Feinstanteilen unter 200 µm, insbesondere unter 100 µm weitgehend befreit werden.

Die zur Abtrennung von Feinstanteilen aus einem Pulverstrom angewandten Verfahren, wie Siebung oder Luftstrahlklassierung sind sehr aufwendig.

Aufgabe der Erfindung ist es, ohne aufwendige Abtrennung der Feinstanteile diese gezielt im Gesamtpulver zu agglomerieren.

Anders ausgedrückt ist Aufgabe der Erfindung, die Feinstanteile unter 200 µm in pulverförmigen, natürlichen oder synthetischen Polymerisaten ohne aufwendige Abtrennung von den gröberen Bestandteilen im wesentlichen selektiv auf eine Teilchengröße von oberhalb 200 µm zu agglomerieren.

Selektiv heißt, daß eine nennenswerte Agglomeration bzw. Teilchenvergrößerung von gröberem Korn zu Überkorn nicht eintritt.

Die Lösung dieser Aufgabe der selektiven Agglomeration erfolgt mit einem Agglomerierungshilfsmittel, das auf geeignete Weise feinverteilt mit dem agglomerierenden Polymerisatpulver zusammengebracht wird.

Daß in einem Haufwerk, d. h. einem pulverförmigen Material, welches alle Korngrößen von feinst bis grob enthält, bevorzugt und somit praktisch selektiv die Feinstanteile agglomiert werden, während die gröberen Anteile praktisch nicht zu Überkorn agglomiert werden, muß als überraschend angesehen werden. Diese bevorzugte Agglomeration der Kornfraktionen, die kleiner als ein bestimmter, für die Anwendung als optimal erkannter Merkmalswert ist, wird nachfolgend als selektive Agglomeration bezeichnet.

Gemäß einer Ausführungsform der selektiven Agglomeration wird das Agglomerierungshilfsmittel in einer Lösung oder einer Dispersion in Wasser, einem mit Wasser mischbaren oder nicht mischbaren organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch aus Wasser und einem solchen organischen Lösungsmittel mit dem zu agglomerierenden Polymerisat zusammengebracht.

Bevorzugt wird während der Agglomeration das Ausgangsmaterial in Bewegung gehalten.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der selektiven Agglomeration kann als Agglomerierungshilfsmittel aber auch ein pulverförmiger, schmelz- bzw. erweichbarer feinverteilter Feststoff verwendet werden. Hierdurch erfolgt die Agglomeration, indem das Agglomerierungshilfsmittel durch Temperaturerhöhung wenigstens teilweise erweicht bzw. schmilzt und hierdurch die Feinstbestandteile zu agglomerieren vermag.

Ein geeignetes Verfahren ist z. B. die selektive Agglomeration in der Wirbelschicht, die mittels eines geeigneten Inertgases oder Luft erzeugt wird. Die Luft wird dabei vorteilhaft gleich erwärmt, um die volle Klebekraft des Agglomerierungshilfsmittels erreichen und/oder das Wasser und/oder das Lösemittel aus dem System zu entfernen und das Agglomerat zu trocknen. Apparativ hat sich für die Durchführung des Verfahrens ein Wirbelschichttrockner als besonders vorteilhaft herausgestellt. Die einzelnen Verfahrensparameter, wie aufgegebene Polymerisatmenge, Luftmenge, Menge des Agglomerierungshilfsmittels und Lufttemperatur sowie Dauer der Agglomerierungsbehandlung lassen sich durch einfache Versuche ermitteln. Die Agglomeration kann auch in der mechanisch erzeugten Wirbelschicht, auf einem beheizbaren Schwingförderer, durchgeführt werden.

Die Agglomeration kann auch in einem Freifallmischer oder einem Zwangsmischer, der rotierende Mischwerkzeuge enthält und mit einer Eintragsvorrichtung für das Agglomerierungshilfsmittel ausgestattet ist, durchgeführt werden. Das Gerät kann bei Raumtemperatur oder bei vorhandenem Heiz- oder Kühlmantel bei höheren oder niedrigeren Temperaturen betrieben werden, um die notwendige optimale Arbeitstemperatur für das Agglomerierungshilfsmittel zu erreichen.

Das pulverförmige Ausgangspolymer wird mit dem Agglomerierungshilfsmittel bei einer Temperatur von 0 bis 250°C bevorzugt 20 bis 160°C in Berührung gebracht. Die Temperatur hängt von der Art der Agglomeration und dem verwendeten Agglomerierungshilfsmittel ab. Wird mittels wäßriger oder wäßrig-organischer Lösungen oder Dispersionen eines Agglomerierungshilfsmittels gearbeitet, so sind Temperaturen im Bereich von 50 bis 120°C besonders bevorzugt. Bei Verwendung mit einem pulverförmigen, jedoch schmelz- oder sinterbaren Agglomerierungshilfsmittel muß naturgemäß mindestens auf eine Temperatur erwärmt werden, bei dem das Agglomerierungshilfsmittel erweicht oder wenigstens klebrig wird. Bevorzugt werden hier Agglomerierungshilfsmittel verwendet, die im Bereich von 20 bis 200°C und insbesondere im Bereich von 50 bis 160°C pulverförmig sind und erweichen bzw. schmelzen innerhalb dieser Temperaturspanne.

Es sind aber auch solche Agglomerierungshilfsmittel geeignet, die erst bei tieferen Temperaturen, z. B. 0°C pulverförmig sind, dagegen bei Raumtemperatur z. B. klebrig. Solche Substanzen werden durch Kaltmahlung bei tiefen Temperaturen, bei denen sie spröde sind, pulverisiert, kalt mit den Polymeren vermischt und anschlie-

Bend z. B. auf Raumtemperatur erwärmt.

Auch die Menge des eingesetzten Agglomerierungshilfsmittels ist für den Fachmann leicht durch einfache Versuche zu ermitteln und hängt von der Arbeitsweise der Art des Agglomerierungshilfsmittels ab. Die Menge des Agglomerierungshilfsmittels kann innerhalb eines vergleichsweise breiten Bereichs schwanken. Die Menge des Agglomerierungshilfsmittels wird naturgemäß so klein wie möglich gehalten, jedoch ist die Menge nicht kritisch, wenn als Agglomerierungshilfsmittel z. B. das zu agglomerierende Ausgangsprodukt selbst in Form einer wäßrigen Lösung oder Dispersion verwendet wird. Für praktische Zwecke haben sich Mengen von 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-% Agglomerierungshilfsmittel, jeweils bezogen auf das zu agglomerierende Ausgangsmaterial als ausreichend erwiesen.

Als pulverförmige Produkte, deren Feinkornfraktionen man auf diese Weise agglomerieren kann, sind sowohl die wasserlöslichen und wasserquellbaren Polymeren auf der Basis von Polysacchariden, wie Cellulose, Cellulosederivate, wie Carboxymethylcellulose, Alkyl- oder Hydroxycellulose, Stärke und Stärkederivate und Pflanzengummi (Xanthangummi, Alginsäure) und ihre Salze als auch die Polymeren oder Copolymeren auf der Basis von (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylsäurederivaten geeignet. Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft in erster Linie die selektive Agglomerierung der Polymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure alleine als Homopolymerisat oder als Copolymerisat, ferner aber auch die Polymerisate von anderen Monomeren — außer Acrylsäure und Methacrylsäure, wie Acrylamid, Methacrylnitril und Acrylnitril, Vinylpyrrolidon, Vinylacetat — sowie von weiteren wasserlöslichen Monomeren (polymerisationsfähige Säuren und ihre Salze, insbesondere die Malein-, Fumar-, Itacon-, Vinylsulfon- oder Acrylamidopropansulfonsäure; ferner hydroxygruppenhaltige Ester polymerisationsfähiger Säuren, insbesondere die Hydroxyethyl- und Hydroxypropylester der Acryl- und der Methacrylsäure), weiter die Polymerisate von aminogruppenhaltigen und ammoniumgruppenhaltigen Estern und Amiden polymerisationsfähiger Säuren (Dialkylaminoester, insbesondere die Dimethyl- und die Diethylaminoalkylester der Acryl- und der Methacrylsäure, sowie die Trimethyl- und die Triethylammoniumalkylester) sowie die Polymerisate der entsprechenden Amide. Ferner können in geringen Anteilen vernetzende Monomere, wie z. B. Monomere mit mehr als einer polymerisationsfähigen Gruppe, im Molekül des Polymerisats enthalten sein.

Die Polymerisate der vorstehenden Monomeren können allein als Homo- oder untereinander als Copolymerisate selektiv agglomeriert werden. Bei der Anwendung von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure als Monomerbausteine der Polymerisate werden bei der Herstellung von Copolymerisaten die vorstehend aufgeführten wasserlöslichen Monomeren bevorzugt.

In kleineren Mengen können auch andere wasserunlösliche Monomere im Polymerisat enthalten sein wie die Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit  $C_1 - C_{10}$ -Alkoholen, Styrol und alkylierte Styrole. Im allgemeinen liegt der Anteil an den wasserlöslichen Monomeren bei 20 bis 100 Gew.-% bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren. Der Anteil an vernetzenden Comonomeren liegt bei 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise bei 0,01 bis 2,0 Gew.-% bezogen auf die Gesamtheit der Monomeren. Die wasserunlösliche (hydrophoben) Monomeren machen in der Regel 0 bis 60 Gew.-% der Monomeren aus.

Als vernetzende Monomere seien bi- oder multifunktionelle Monomere, z. B. Amide, wie das Methylenbisacryl- bzw. -methacrylamid oder Ethylenbisacrylamid, ferner Ester von Polyolen, wie Diacrylate oder Triacrylate, z. B. Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, ferner Vinylmethacrylat und Allylverbindungen, wie Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxiethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure bzw. phosphorigen Säure, ferner vernetzungsfähige Monomere, wie die N-Methylolverbindungen von Amiden wie dem Methacrylamid bzw. Acrylamid und die davon abgeleiteten Ether, genannt.

Alle diese Polymeren werden nach bekannten Verfahren hergestellt.

Als Agglomerierungshilfsmittel kann das Ausgangsmaterial selbst, d. h. die wasserlöslichen oder wasserquellbaren Polymerisate auf synthetischer oder natürlicher Grundlage (Polysaccharidbasis in gelöstem oder aufgequollenem Zustand), verwendet werden. Beispiele für solche wasserlöslichen oder wasserquellbaren Polymerisate auf natürlicher Basis sind Stärke, insbesondere Maisstärke, Cellulosederivate, wie Carboxymethylcellulose, Alkyl- oder Hydroxyalkylcellulose, Stärke und Stärkederivate und Pflanzengummi (Xanthangummi, Alginsäure) und ihre Salze, als auch auf synthetischer Basis die Polymeren oder Copolymeren auf der Basis von (Meth-)Acrylsäure oder (Meth-)Acrylsäurederivaten, wie die Homo- oder Copolymere der Acryl-, Methacryl-, Acrylamidomethylpropansulfonsäure, der Salze dieser Säuren, des Acryl- oder (Meth-)Acrylamids untereinander oder mit Vinylpyrrolidon und/oder Vinylacetat sowie Polyvinylalkohol, dienen. Die vorstehenden Polymeren können auch durch einen mindestens bifunktionellen Vernetzer vernetzt sein, damit sie in Wasser nur quellbar, aber nicht löslich sind.

Es können auch nieder- oder hochmolekulare Polymerisate, die als Emulsionspolymerisate in einer wäßrigen Dispersion in Form der durch Emulgator solubilisierten winzigen kugelförmigen Partikel vorhanden sind, verwendet werden, wobei beide Emulsionsformen — "Öl in Wasser" (für wasserunlösliche Polymere) sowie "Wasser-in-Öl" (für wasserlösliche Polymere) — möglich sind. Die Ölphase besteht bekanntlich meist aus mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmitteln wie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Hexan, Toluol).

Beispiele für Polymerisate, die Öl-in-Wasser-Emulsionen bilden können, sind Polymerisate von Butadien, Styrol, Isopren, Chloropren, Acrylnitril, Vinylacetat, Vinyl- und Vinylidenchlorid, Alkylacrylate und -methacrylate und Copolymerisate von diesen Monomeren untereinander sowie auch mit Methylstyrol, Isobutylen oder Ethylen.

Als Beispiel für Polymerisate, die in Wasser-in-Öl-Emulsionen verwendet werden, können die schon o. a. wasserlöslichen oder wasserquellbaren Polymerisate bzw. Copolymerisate auf Basis von (Meth-)Acrylsäurederivaten, die unvernetzt oder auch vernetzt sein können, genannt werden.

Darüber hinaus kann man auch andere Substanzen, die zur Agglomeration befähigt sind, verwenden. So können als Agglomerierungshilfsmittel auch solche Produkte verwendet werden, die gemäß DE-PS 31 28 100 zur Verbesserung der Flüssigkeitsaufnahmegewindigkeit den Polymerisaten zugesetzt werden. Solche Produkte sind beispielsweise die gesundheitlich unbedenklichen Salze von anorganischen oder organischen Säuren, z. B. die Chloride, Bromide, Jodide, Sulfate, Hydrogensulfate, Phosphate, Hydrogen- oder Dihydrogenphosphate, Tetraborate, Nitrate, Carbonate oder Hydrogencarbonate als Salze von anorganischen Säuren oder die Salze von Essig-, Ameisen-, Adipin-, Zitronen- oder Weinsäuren als Salze einer organischen Carbonsäure. Ferner geeignet sind auch die Salze von niedermolekularen polymeren Carbon- bzw. Sulfonsäuren mit einem Molekulargewicht zwischen 300 und 100 000, vorzugsweise 2000 bis 20 000, auf der Basis von Homo- und Copolymerisaten ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren, Sulfonsäuren, Aldehyden, Alkoholen sowie (Meth-)Acrylamid. Bei den vorstehend genannten wasserlöslichen, bei Normaltemperatur als rieselfähiges Pulver vorliegenden Salzen einer anorganischen oder organischen Säure, werden die Ammonium-, Natrium-, Calcium-, Lithium-, Calcium-, Magnesium-, Zink-, Aluminium- und/oder Eisensalze bevorzugt. Anstelle der Salze können auch bei Normaltemperatur feste pulverförmige anorganische Säuren wie Borsäure oder Phosphorsäure, oder eine organische Mono- oder Polycarbonsäure, bevorzugt Zitronen-, Wein- oder Adipinsäure oder eine niedermolekulare Polymere Carbon- bzw. Sulfonsäure mit Molekulargewichten zwischen 3000 und 100 000, vorzugsweise zwischen 2000 und 20 000 auf der Basis von Homo- oder Copolymeren ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren, Sulfonsäuren, Aldehyden, Alkoholen sowie (Meth-)Acrylamiden verwendet werden, desgleichen die bei Normaltemperatur festen wasserlöslichen Derivate einer Carbonsäure wie ein Amid oder Diamid, z. B. Harnstoff, oder ein Harnstoffderivat, bevorzugt Thioharnstoff, Methyl- oder Ethylharnstoff. Ebenso können verwendet werden Mono- oder Oligosaccharide, vorzugsweise Glucose, Fructose, Manose oder Saccharose.

Als Agglomerierungshilfsmittel, die beim Erwärmen durch Schmelzen oder Sintern eine Agglomeration der wasserlöslichen oder -quellbaren Polymerisate bewirken, können z. B. verwendet werden:

Homo- und Copolymerisate von Polyolefinen, Polyacrylaten, Polyvinyl- und Polyallylderivaten, Polyamiden, Polyester, Polyalkylenoxiden, Polyurethanen sowie Epoxid- und Harnstoff-Formaldehydharze. Fettsäuren, ihre Salze und Derivate wie z. B. die Polyglykolester sowie Oxalkylate H-aktiver Verbindungen sind verwendbar.

Weiterhin zu nennen sind Celluloseester oder natürliche Harze wie z. B. Kolophonium und Hartparaffine und ihre Oxidate sowie Citronensäure  $\cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$ , die in ihrem Kristallwasser schmilzt.

Gemeinsam ist den pulverförmigen Agglomerierungshilfsmitteln, daß sie einen Schmelz- oder Erweichungspunkt oberhalb von  $0^\circ\text{C}$  haben und in einer Korngröße von  $1-300 \mu\text{m}$ , bevorzugt  $5-80 \mu\text{m}$ , vorliegen.

Zur Ermittlung der anwendungstechnischen Eigenschaften wird die Aufnahme von Modellurin nach dem Demand-Absorbency-Test (DAT) (W. F. Schlauch, Vortrag Index 1978, Amsterdam) durchgeführt und die Aufnahmegeschwindigkeit nach 60 Sekunden sowie die Maximalaufnahme und Retention nach 20 bzw. 40 Minuten ermittelt. Das Meßgerät besteht aus einer Bürette, die mit der Modellurininlösung (2,0% Harnstoff, 0,9% NaCl, 0,1%  $\text{MgSO}_4$  und 0,06%  $\text{CaCl}_2$ , aufgelöst in destilliertem Wasser) gefüllt ist, und einem Probetisch, der mit einer an die Meßbürette angeschlossenen Öffnung für den Modellurininlösungsaustritt vorgesehen ist. Auf dem mit einem dünnen Vlies ( $10 \times 13,5 \text{ cm}$ ) bedeckten Probetisch wird 0,5 g des erfindungsgemäßen Produktes, vermischt mit 5 mg Aerosil 200, in Form einer kreisrunden Fläche von 4,5 cm Durchmesser zentrisch über dem Flüssigkeitsaustritt gleichmäßig aufgestreut. Durch Schließen des Schlauches und leichte Druckgebung wird der Kontakt der Modellurininlösung mit dem Pulverprodukt hergestellt, so daß die Modellurininlösung durch das erfindungsgemäße Produkt absorbiert werden kann. Die absorbierende Menge der Modellurininlösung wird 60 nach Sekunden und nach 20 bis 30 Minuten der erste Maximalwert abgelesen. Anschließend wurde die Retention durch Belastung des gequollenen Geles mit einem Gewicht von  $10 \text{ g/cm}^2$  ermittelt; die Zeit der Belastung betrug 5 Minuten. Die ermittelten 60 Sekunden-, Maximal- und Retentionswerte sind in den Beispielen tabellenweise zusammengefaßt.

Als weitere Methode zur Bestimmung der Flüssigkeitsaufnahmegewindigkeit während kurzer Zeit wurde ein Teebeuteltest durchgeführt, wobei 0,2 g Prüfschubstanz in einen Teebeutel gefüllt und in die Prüflösung getaucht werden. Nach 15 Sekunden wird die Flüssigkeitsaufnahme gravimetrisch ermittelt und auf 1 g Produkt umgerechnet.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert:

#### Beispiele 1—6

Die Agglomeration des pulverigen Polymerisats wurde in einem Wirbelbettrockner durchgeführt. Das Gerät besteht aus einem vertikalen konischen Metallzylinder, der am unteren Ende mit einem Siebboden abgeschlossen und einer Einrichtung zum Einsaugen von Luft versehen ist. Das zu behandelnde körnige Produkt wird in diesem Zylinder von einer regulierbaren Luftmenge durchströmt, bis die einzelnen Körnchen in Bewegung geraten, wodurch das Fließ- oder Wirbelbett gründlich durchgemischt wird. In diesem Stadium erfolgt die Aufsprüfung des gelösten Agglomerierungshilfsmittels mit Hilfe einer Düse. Die Menge des Hilfsstoffes, der Luftmenge sowie die Lufttemperatur können in bestimmten Grenzen variiert werden.

Für die Beispiele 1 bis 6 wurde das Gerät jeweils mit 1000 g feingemahlener pulveriger, teilweise vernetzter Polyacrylsäure mit einer Kornverteilung von 9,4 Gew.-% Kornfraktion  $90 \mu\text{m}$ , 89,6 Gew.-% Kornfraktion  $90-630 \mu\text{m}$  und 1,0 Gew.-% Kornfraktion  $630 \mu\text{m}$ , die anwendungstechnisch durch die Modellurinaufnahmegegeschwindigkeit von  $17 \text{ ml/g}$  (DAT 60 sec. Wert) charakterisiert wurde, gefüllt und auf  $110^\circ\text{C}$  mit durchströmender Luft erwärmt. Danach wurde das Polymerisat im Wirbelbett innerhalb von 5—15 Minuten durch Aufsprühen der wäßrigen Lösungen von nieder- oder hochmolekularen Polyacrylsäuren agglomiert. Die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt. Es wurde eine Ausbeute der Hauptfraktion  $90-630 \mu\text{m}$  von 93—95 Gew.-% erhalten, wobei das agglomerierte Produkt keine Verschlechte-

zung der anwendungstechnischen Eigenschaften (DAT-Werte) zeigte.

Die Grobfraction (630 µm) war praktisch unverändert (1,2–1,6 Gew.-%) oder nur leicht angestiegen (3,4–5,2 Gew.-%). Die Feinkornfraction (90 µm) wurde zum größten Teil, je nach gewählten Bedingungen, bis zu 87% selektiv agglomeriert.

Tabelle 1: Agglomeration von Acrylsäurepulverpolymerisat, bestehend aus 90 Gew.-% Kornfraction 90–630 µm und ca. 10% Feinkornfraction (< 90 µm)

Beispiel	Zusatzstoff Agglomerierungs- hilfsmittel	Gew.-%	Wasser- menge Gew.-%	DAT-Werte m. 0,5% Aerosil			Kornverteilung (Gew.-%)			
							<90	90–630	>630 µm	
Ausgangs- produkt	–	–	–	17,3	48,7	26,7	9,4	89,6	1,0	15
							← Blindprobe →			
1	Polyacrylsäure	0,57	9,4	17,9	47,0	26,3	5,5	93,4	1,2	
2	Polyacrylsäure	0,3	9,7	17,9	47,0	26,9	1,5	93,8	4,7	
3	Polyacrylsäure	0,2	9,8	18,0	48,0	25,7	1,2	93,6	5,2	20
4	Polyacrylsäure	0,1	10,0	17,0	49,0	27,6	1,8	94,8	3,4	
5	Polyacrylsäure	0,1	5,0	15,8	48,6	26,2	3,7	94,7	1,6	
6	Praestol 2995*•	0,005	10,0	17,3	49,0	26,5	3,6	92,8	3,7	25

#### Beispiele 7–15

In den Beispielen 7 bis 10 wurde ein feingemahlenes Acrylsäurepolymerisat mit 92 Gew.-% Kornfraction unter 90 µm und 8 Gew.-% Kornfraction 90–630 µm unter gleichen Bedingungen wie in den Beispielen 1–6 bei 110°C im Wirbelbettrockner mit wäßriger Lösung von Aluminiumsulfat oder Harnstoff besprüht und anschließend getrocknet. Die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefaßt.

Es erfolgte eine vollständige selektive Agglomeration des Feinkornanteils (wie aus den Ergebnissen der Tabelle 2 zu ersehen ist), wobei nur unwesentliche Anteile an der Kornfraction über 800 µm entstanden sind.

In den Beispielen 11–15 wurde zum Vergleich ein grobgemahlenes Acrylsäurepolymerisat (Kornfraction 90–630 µm) unter gleichen Bedingungen und mit gleichen Agglomerierungshilfsmitteln im Wirbelbettrockner behandelt, wie in den Beispielen 7–10. Die behandelten Produkte zeigten nur eine Verbesserung der Anfangsabsorptionsgeschwindigkeit, aber es wurde keine Agglomeration in diesem Fall beobachtet (siehe Tabelle 2).

In den Beispielen 7 bis 15 wurde die Agglomeration der feingemahlenen Kornfraction (Kornverteilung unter 90 µm) und der grobgemahlenen Kornfraction (Kornverteilung 90–630 µm) verglichen und die Selektivität der Agglomeration überprüft. Beide Kornfractionen wurden unter gleichen Bedingungen und mit gleichen Agglomerierungshilfsmitteln behandelt. Einerseits wurden die Pulverartikel mit Kornverteilung unter 90 µm (in Anwesenheit von größeren Partikeln) vollständig agglomeriert, andererseits wurde bei der grobgemahlenen Kornfraction (90–630 µm) keine weitere Agglomeration beobachtet.

Tabelle 2: Behandlung von feingemahlenen Pulverpolymerisat (Hauptkornfraction <90 µm) mit wasserlöslichen Verbindungen (Komponente B – gemäß DE-PS 31 28 100)

Beispiel	Zusatzstoff Agglo- merierungshilfsmittel	Gew.-%	Wasser- menge (Gew.-%)	Kornverteilung (Gew.-%)				Tee- beutel- test (mg/g)	
				<90	90–300	300–800	> 800 (µm)		
7	Aluminiumsulfat	0,4	15	0,6	63,8	27,4	7,8	34,6	
8	Harnstoff	0,4	15	0,1	67,1	32,2	1,1	35,2	
9	Citronensäure	0,4	15	0,5	78,1	21,2	0,2	35,7	
10	Citronensäure	1,0	15	0,4	74,8	24,5	0,3	34,0	60
Ausgangsprodukt	–	–	–	92	8	0	0	18	

Tabelle 3: Behandlung von Pulverpolymerisat mit einer Kornverteilung von 90–630 µm mit wäßriger Aluminiumsulfat- und Harnstofflösung (Komponente B gemäß DE-PS 31 28 100)

## Vergleichsbeispiele

Beispiel	Zusatzstoff Agglomerierungs- hilfsmittel	Gew.-%	Wasser- menge Gew.-%	DAT-Werte mit 0,5% Aerosil®			Kornverteilung (Gew.-%)		
				60 sec	Max	Ret	<90	90–630	>630 µm
11	Alusulfat	0,58	9,4	16,2	59,8	38,9	0,4	98,0	1,5
12	Alusulfat	0,87	9,1	17,7	60,4	37,5	0,5	97,8	1,6
13	Alusulfat	1,74	8,3	16,2	56,8	35,5	0,3	97,9	1,7
14	Harnstoff	1,0	9,0	10,9	59,8	38,5	0,2	97,9	1,7
15	Harnstoff	2,0	8,0	11,9	61,7	40,6	0,3	98,3	1,6
Ausgangsprodukt	–	–	–	9,7	61,4	39,5	0,4	98,1	1,5

## Beispiel 16

Ein durch Lösungspolymerisation hergestelltes, wasserquellbares Polymerisatpulver aus vernetzter Polyacrylsäure, die zu 70 Mol.-% als Natriumsalz vorliegt, wird mit 5 Gew.-% Polyethylenpulver der Korngröße 5–300 µm (Schmelzindex: 200 g/10 Min., 190°C/2,16) und einer Erweichungstemperatur von 105°C vermischt. Diese Mischung wird auf einen mit Thermoöl auf 145°C beheizten Schwingförderer gegeben. Eine nach einer Verweilzeit von 30 Min., bei einer Pulvertemperatur von 135°C entnommene Probe, zeigt die in Tabelle 4 aufgeführte Kornverteilung.

Tabelle 4

Korngröße (µm)	Ausgangsprodukt (%)	Endprodukt (%)
> 506	0,5	3,0
250–506	29,2	44,4
150–250	25,2	29,8
106–150	18,7	16,8
< 106	26,4	6,0

## Beispiel 17

In einem Wirbelbett wird eine Pulvermischung aus 1400 g wasserquellbares Polymerisat aus Beispiel 16 mit der Kornverteilung, wie in Tabelle 5 angegeben, und 15 g eines Polyethylenpulvers der Korngröße 5–80 µm (Schmelzindex: 7 g/10 Min., 190°C/2) und einem Erweichungsbereich von 109–112°C durch Erwärmen auf 140°C granuliert. Die Zulufttemperatur beträgt 180°C und die Luftgeschwindigkeit 0,45 m/sec. Die Zusammensetzung des Endproduktes zeigt Tabelle 5.

Tabelle 5

Korngröße (µm)	Ausgangsprodukt (%)	Endprodukt (%)
630–800	13,9	36,8
150–630	76,3	62,5
< 150	9,8	0,7

## Beispiele 18–20

In einem beheizbaren Freifallmischer werden Pulvermischungen aus einem wasserquellbaren Polymerisat aus Beispiel 16 mit der in Tabelle 6 angegebenen Kornverteilung und 1 Gew.-% eines Agglomerationshilfsmittels auf 130°C erhitzt. Die Kornverteilung der Endprodukte zeigt Tabelle 6.

Tabelle 6

Beispiel	Hilfsmittel	Endprodukt Kornverteilung (Gew.-%)					
		< 150	150—300	300—500	500—630	> 630 (µm)	
18	1	2,1	19,3	31,9	21,2	25,5	5
19	2	6,1	23,6	31,6	21,1	18,1	
20	3	9,1	22,4	28,4	20,5	19,6	
Ausgangs- produkt	—	20,8	20,6	25,8	16,9	15,9	10
Hilfsmittel:							
1 = Polyamid, < 80 µm, Schmelzbereich: 80—90° C, Schmelzindex (MFI 160° C/2,16) : 65							
2 = Zitronensäure × 1 H <sub>2</sub> O, pulverisiert							
3 = 90 EO-Stearinsäure, < 100 µm							15

## Patentansprüche

1. Nicht staubende wasserlösliche oder wasserquellbare Agglomerate von natürlichen oder synthetischen pulverförmigen Polymerisaten, erhältlich durch Agglomeration von Kornfraktionsanteilen < 0,2 mm, bevorzugt < 0,1 mm, im pulverförmigen Ausgangsmaterial mittels eines Agglomerierungshilfsmittels, das sich gelöst oder dispergiert in Wasser, einem mit Wasser mischbaren oder nicht mischbaren organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch aus Wasser und einem solchen organischen Lösungsmittel befindet, oder das sich als Feststoff ohne Lösungsmittel in geschmolzenem oder gesinterten Zustand befindet. 20
2. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen oder wasserquellbaren natürlichen oder synthetischen Polymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Feinstanteile einer Korngröße von < 0,2 mm, bevorzugt < 0,1 mm, im pulverförmigen Ausgangsmaterial des Polymerisats durch Aufsprüfung einer Lösung oder Dispersion von mindestens einem Agglomerierungshilfsmittel in Wasser, einem mit Wasser mischbaren oder nicht mischbaren organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch aus Wasser und einem solchen organischen Lösungsmittel agglomert. 25
3. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen oder wasserquellbaren natürlichen oder synthetischen Polymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das pulverförmige Ausgangsmaterial des Polymeren mit einem pulverförmigen, schmelz- oder sinterbaren Stoff als Agglomerierungshilfsmittel in Kontakt bringt und die Feinstanteile agglomert. 30
4. Verfahren nach Ansprüchen 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das pulverförmige Ausgangspolymer mit dem Agglomerierungshilfsmittel bei einer Temperatur von 0—250° C, bevorzugt 20—160° C, in Kontakt bringt. 35
5. Verfahren nach Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,001—10 Gew.-%, bevorzugt 0,005—5 Gew.-%, und besonders bevorzugt 0,1—1 Gew.-%, Agglomerierungshilfsmittel, bezogen auf Ausgangsmaterial, verwendet. 40
6. Verfahren nach Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangspolymere natürliche Polymere auf Basis von Sacchariden oder synthetische Polymere und Copolymere auf Basis von Maleinsäure, (Meth-)acrylsäure, teilweise verseiftem (Meth-)acrylnitril, (Meth-)acrylamid oder (Meth-)acrylsäureestern, Pfropfpolymeren von (Meth-)acrylnitril, (Meth-)acrylamid, (Meth-)acrylsäure auf Stärke oder Cellulose einsetzt. 45
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzten Ausgangspolymeren wenigstens teilweise als Ammon-, Alkali- oder Erdalkalisalze vorliegen. 50
4. Verfahren nach Ansprüchen 2 und 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangspolymeren als Agglomerierungshilfsmittel in gelöster oder teilweise gequollener oder dispergierter Form eingesetzt werden. 55
9. Verfahren nach Ansprüchen 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Agglomerierungshilfsmittel Polymerisate und Copolymerisate aus Basis von Polyolefinen, Polyamiden, Polyestern, Poly(meth-)acrylaten, Poly(meth-)acrylnitrilen, Polyalkylenoxiden, Polyvinylestern, -chlorid, Polyurethanen oder Epoxidharze dispergiert oder pulverförmig eingesetzt werden. 60
10. Verfahren nach Ansprüchen 2 und 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Agglomerierungshilfsmittel wenigstens eine anorganische und/oder organische Verbindung verwendet wird, die bei normaler Temperatur als rieselfähiges Pulver vorliegt und wasserlöslich ist. 65
11. Verwendung von Agglomeraten nach Ansprüchen 1 bis 10 zur Aufnahme von Körperflüssigkeiten.
12. Verwendung von Agglomeraten nach Ansprüchen 1 bis 10 als Bodenverbesserungsmittel.
13. Verwendung von Agglomeraten nach Ansprüchen 1 bis 10 als Flockungsmittel.
14. Verwendung von Agglomeraten nach Ansprüchen 1 bis 10 als Verdickungsmittel.



— Leerseite —